

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 octobre 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/092274 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/06**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050169

(22) Date de dépôt international : 16 mars 2005 (16.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0450532 17 mars 2004 (17.03.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14 rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LIVOR-  
EIL, Aude** [FR/FR]; 16, rue du Dragon, F-75006 Paris  
(FR). **VIC, Gabin** [FR/FR]; 835, rue de la République,  
F-60280 Venette (FR).

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; 7 rue de  
Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING MODIFIED POLYAMINES AND THE USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES COMPRENANT DES POLYAMINES MODIFIÉES ET UTILISATIONS DES-  
DITES COMPOSITIONS



(57) Abstract: The invention relates to an aqueous cosmetic composition containing, in a cosmetically acceptable medium, at least one type of polymer compound whose chain comprises at least two types of amine units -NH- and/or formula (I) and is devoid of a vinylamine or vinylamide unit, wherein said polymer compound is modified by one or several hydrophilic and/or hydrophobic hydrocarbon segments which are different from sugar and are devoid of a sulfur, silicone or amidino group and wherein the modification by hydrophobe hydrocarbon segments is not carried out by means of a bifunctional spacer group.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition cosmétique aqueuse comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés -NH- et/ou formule (I) et ne contient pas d'unité vinylamine ou vinylamide, ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments étant différents d'un sucre et ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino, la modification par un segment hydrocarboné hydrophobe n'étant pas réalisée par l'intermédiaire d'un groupe espaceur bifonctionnel.

WO 2005/092274 A1

## **Compositions cosmétiques comprenant des polyamines modifiées et utilisations desdites compositions**

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique aqueuse comprenant une ou plusieurs polyamines modifiées  
5 particulières, ainsi que l'utilisation de certaines polyamines pour apporter de la douceur aux cheveux et pour améliorer l'homogénéité du dépôt d'un actif cosmétique sur les matières kératiniques et en particulier sur les cheveux.

L'utilisation de polyamines classiques, telles que par exemple les  
10 polyéthylèneimines, les polylysines, les polyornithines, est connue en cosmétique. Ces polyamines présentent en général une bonne affinité pour le cheveu en raison de leur caractère cationique.

Cependant, les propriétés cosmétiques de ces polyamines sont souvent insuffisantes. En particulier, elles présentent un caractère collant  
15 lorsqu'elles sont appliquées sur les fibres kératiniques, et leur dépôt sur la fibre est souvent irrégulier. Cela conduit à des touchers chargés à l'application et au cours des shampooings.

On connaît par ailleurs certaines polyamines modifiées, c'est-à-dire portant des groupes hydrophiles ou hydrophobes carbonés.

20 Ces polyamines modifiées peuvent notamment être utilisées en détergence ou pour apporter des qualités de conditionnement dans le textile.

Ainsi, la demande internationale WO 02/095122 divulgue l'utilisation de polyéthylèneimine et de polyvinylamines modifiées par des  
25 groupes hydrophobes contre le froissement des textiles.

La demande de brevet EP 0 112 593 et le brevet US 4,891,160 décrivent l'utilisation de polyamines éthoxylées dans des compositions détergentes.

Certaines polyamines modifiées sont également utilisées en  
30 cosmétique pour améliorer la qualité cosmétique des cheveux.

Ainsi, la demande internationale WO 02/15854 décrit l'utilisation de copolymères à greffons hydrophiles à base de vinylamine ou de vinylamide dans des compositions cosmétiques pour conférer un toucher agréable aux cheveux et un bon effet conditionnant.

Le brevet US 5,756,080 décrit l'utilisation de polyéthylèneimines siliconées pour conférer aux cheveux des propriétés conditionnantes améliorées, telle que la douceur par exemple.

La demande de brevet EP0524612 décrit l'utilisation d'un  
5 polydiméthylsiloxane modifié par un segment poly(N-acylalkylèneimine), pour conférer aux cheveux un aspect brillant, de la flexibilité et de la douceur.

La demande de brevet JP H8-217656 décrit l'utilisation de glycopolyaminoacides, en particulier un polyaminoacide sur lequel sont  
10 liés par liaison covalente des sucres et/ou leurs dérivés, pour la stimulation capillaire.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions contenant des polyamines modifiées par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, ces  
15 polyamines modifiées permettant d'améliorer la qualité cosmétique des cheveux, notamment l'apport de douceur, de brillance et l'absence de toucher collant, et se répartissant de manière plus homogène sur les matières kératiniques et en particulier les cheveux, et permettant également d'améliorer l'homogénéité du dépôt d'un actif cosmétique sur  
20 les matières kératiniques.

L'invention a donc d'abord pour objet une composition cosmétique aqueuse comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés  $-NH-$  et/ou  $-N^L-$  et ne contient pas d'unité vinylamine ou  
25 vinylamide, ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments étant différents d'un sucre et ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino, la modification par un segment hydrocarboné hydrophobe n'étant pas réalisée par l'intermédiaire d'un groupe espaceur  
30 bifonctionnel.

Par composé polymère modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, on entend au sens de la présente invention un composé polymère chimiquement lié à un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes.

Par segment de sucre, on entend au sens de la présente invention tout segment de mono, oligo ou polysaccharide.

Par groupement amidino, on entend au sens de la présente invention, un groupement de formule :



L'utilisation de ces composés polymères modifiés en cosmétique permet de combiner l'affinité importante des parties aminées pour le cheveu avec les propriétés cosmétiques apportées par les segments hydrophiles ou hydrophobes, telles que la douceur, la brillance, et l'absence de collant.

10 Les composés polymères utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendrimériques.

Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications; une couche de chaînes terminales.

25 Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB<sub>x</sub>, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation DP = 1-b, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation est inférieur à 100%. De façon habituelle, par les méthodes de synthèse connues, DP est compris entre 15 et 90%.

On peut également faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.

5 Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

10 Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie, et l'on dit que ce sont des polymères hyperbranchés « parfaits ».

En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités  
15 structurelles, qui sont identiques pour une même génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N<sup>ième</sup> génération sont les groupes fonctionnels  
20 terminaux des fuseaux de la N<sup>ième</sup> génération ou génération terminale.

La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques. Elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les  
25 dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines  $\alpha$  et  $\epsilon$  de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en  
30 baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une  
35 liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs

groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères » ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

- 5 Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclue des ensembles  
10 monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un composé polymère modifié par un ou plusieurs segments hydrophiles et/ou hydrophobes.

- 15 Dans la description qui suit, on décrit dans un premier temps les composés polymères utilisables, puis les segments hydrophiles et hydrophobes permettant de modifier lesdits composés polymères.

Les composés polymères compris dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi :

- 20 - les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) imines),
- les polymères greffés par un alkylèneimine en (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine,
- les copolymères à base d'aminoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylate, de  
25 préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,
- les polyallylamines,
- les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>) pipérazine, la 1,4-di(alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl (C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>))) pipérazine,  
30 l'imidazole, l'alkylimidazole en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>,
- les polymères contenant au moins 2 unités d'un ou plusieurs  
35 acides aminés basiques,

- les dendrimères contenant des amines primaires.

Parmi les polyalkylèneimines utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines.

5 Les polyéthylèneimines (PEI) utilisables selon l'invention présentent généralement la formule suivante :



où n est le nombre moyen d'unités éthylèneimine, n étant compris entre 5 et 10 000.

10 Les homopolymères d'éthylèneimine peuvent être branchés.

On peut citer en particulier la PEI-7 (n=7), la PEI-15 (n=15), la PEI-30 (n=30), la PEI-45 (n=45), la PEI-275 (n=275), la PEI-700 (n=700), la PEI-1000 (n=1000), la PEI-1400 (n=1400), la PEI-1500 (n=1500), la PEI-1750 (n=1750), et la PEI-2500 (n=2500).

15 Les polyéthylèneimines sont notamment décrites dans les documents : « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY », 3<sup>ème</sup> édition, vol.20, 1982, p.214-216, et « Polyethyleneimine Prospective Application » H.N. Feigenbaum, Cosmetics & Toiletries, 108, 1993, p.73.

20 Les composés polymères utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être également choisis parmi les polymères greffés par un alkylèneimine en (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine.

25 Les polyamidoamines peuvent être préparées à partir de polyalkylène polyamines choisies parmi celles ayant de 3 à 10 atomes de carbone, comme par exemple la diéthylène tri-amine, la triéthylène tétramine, la dipropylène tri-amine, la tripropylène tétramine, la di-hexa méthylène triamine, l' amino propyléthylène di-amine, la bis-aminopropyléthylène di-amine, ainsi que leurs mélanges, et à partir d'un  
30 acide aliphatique monocarboxylique.

Comme expliqué précédemment, les composés polymères compris dans la composition selon l'invention peuvent être également choisis parmi les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi a)  
35 la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-

aminopropyl)pipérazine), la 1-alkyl ( $C_1$ - $C_{25}$ ) pipérazine, la 1,4-di(alkyl ( $C_1$ - $C_{25}$ )) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl ( $C_2$ - $C_{25}$ ))) pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en  $C_1$ - $C_{25}$ , ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi b) un alkylène dihalide en  $C_6$ - $C_{22}$ , une  
5 épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en  $C_8$ - $C_{22}$ .

Avantageusement, le ou les constituants du groupe a) et le ou les constituants du groupe b) sont présents dans un rapport molaire compris entre 1 : 0,8 et 1 : 1,1.

Un polycondensat préféré est par exemple le polycondensat de  
10 pipérazine et d'imidazole avec l'épihalohydrine.

De tels polycondensats utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment décrits dans le brevet US 6,025,322.

Les composés polymères utilisables dans la composition selon l'invention peuvent également être choisis parmi les polymères contenant  
15 au moins 2 unités d'un ou plusieurs acides aminés basiques.

Le ou lesdits acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi l'ornithine, l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine.

Lesdits composés polymères contenant au moins 2 unités d'un ou plusieurs acides aminés basiques utilisables dans la composition selon l'invention contiennent généralement 2 à 10000 unités d'acide aminé  
20 basique.

Les composés polymères compris dans la composition selon l'invention peuvent encore être choisis parmi les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

25 Par dendrimères contenant des amines primaires en position terminale, on entend des composés polymères étant constitués d'un cœur et de génération d'unités de base, monomères ou fuseaux, sur lesquels un groupe terminal T porteur d'une fonction amine primaire a été greffé.

30 On peut citer par exemple les dendrimères polyamidoamines, tels que ceux commercialisés sous la référence commerciale STARBURST PAMAM par la société DENDRITECH (copolymères séquencés d'éthylène diamine et d'acrylate de méthyle), ou ceux commercialisés sous la référence commerciale ASTROMOLS (DAB) par la société DSM.



Comme expliqué précédemment, les composés polymères utilisés dans la composition selon l'invention sont modifiés par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments étant différents d'un sucre et ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino, la modification par un segment hydrocarboné hydrophobe n'étant pas réalisée par l'intermédiaire d'un groupe espaceur bifonctionnel.

De préférence, le ou les segments hydrophiles sont choisis parmi :  
- les segments de composés polyhydroxylés, de préférence les segments de polyalkylèneglycol ou de polyvinylalcool,  
- les segments de composés polycarboxylés comme par exemple les acides polyacryliques.

Les segments de polyalkylèneglycol sont généralement choisis parmi les segments de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol.  
Par ailleurs, le ou les segments hydrophobes sont choisis de préférence parmi les chaînes grasses carbonées.

Les chaînes grasses carbonées sont choisies parmi les radicaux alkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux hydroxyalkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux carboxyalkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux  $((C_1-C_{10})$  alcoxy)carbonyl  $((C_{10}-C_{50})$  alkyl), les esters d'acides gras en  $C_{12}$ - $C_{50}$ .

Ainsi, les composés polymères modifiés utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol, comme par exemple les composés commercialisés par la société BASF sous les références LUPASOL SC61B et SC62J, ou par la société ALDRICH sous les références 42347-5 et 30618-5.

Les composés polymères modifiés utilisables dans la composition selon l'invention peuvent encore être choisis parmi les polyéthylèneimine-polyvinylalcool, les polyallylamine-polyéthylèneglycol et les polyallylamine-polyvinylalcool, notamment celles issues des polyallylamines commercialisées par la société NITTO BOSEKI Co.

Ils peuvent encore être choisis parmi les polylysine-polyéthylèneglycol et les polylysine-polyvinylalcool, en particulier les poly- $\epsilon$ -lysine-polyéthylèneglycol et les poly- $\epsilon$ -lysine-polyvinylalcool, issues par exemple de la poly- $\epsilon$ -lysine commercialisée par la société CHISSO.

Ils peuvent enfin être choisis parmi les polyéthylèneamines à chaînes grasses amidifiées par des acides gras, par exemple le composé commercialisé par la société BASF sous la référence LUPASOL ESA.

5 Les segments hydrophiles et/ou hydrophobes peuvent être greffés sur le ou les composés polymères. On obtient dans ce cas un polymère peigne. Ils peuvent également être séquencés avec les motifs aminés.

Une voie de synthèse de poly(acides aminés basiques) alcoylés, notamment de polylysine-polyéthylèneglycol est décrite par exemple dans la demande internationale WO 00/71601.

10 Une voie de synthèse de polylysine polyéthylèneglycol est encore décrite dans la publication G.L. Kenausis et al, Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104, p.3298.

Une voie de synthèse de polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol est décrite par exemple dans la demande internationale WO 97/20879, ou  
15 encore dans la publication H. Petersen et al, Macromolecules, 2002, 35, p.6867.

Le ou les composés polymères modifiés représentent avantageusement de 0,01 à 40 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 1 à 10 %, en poids du poids total de la composition.

20 Outre la présence d'un ou plusieurs composés polymères modifiés tels que décrits précédemment, la composition selon l'invention peut comprendre en outre avantageusement au moins un actif cosmétique choisi parmi les agents conditionneurs et les agents coiffants différents des polyamines de l'invention.

25 Les agents conditionneurs sont généralement choisis parmi les polymères cationiques, les silicones, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, et les dérivés de silicones.

Par "polymère cationique", on entend tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en  
30 groupements cationiques.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

35 Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans la composition de

la présente invention, sont notamment décrits dans les brevets français FR 2 505 348 et FR 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides de l'acide acrylique ou méthacrylique ;

5 (2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français FR 1 492 597 ;

(3) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le  
10 brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium ou de diméthyldiallylammonium ; on peut citer par exemple le polyquaternium  
15 10 (nom INCI) ;

(4) les autres polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium ;

20 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de groupes divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels  
25 polymères sont notamment décrits dans les brevets français FR 2 162 025 et FR 2 280 361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau, tels que ceux notamment décrits dans les brevets français FR 2 252 840 et FR 2 368 508 ;

30 (7) les dérivés de polyaminoamides, par exemple, les polymères acide adipique/dialkylaminohydroxyalkyldialkylène-triamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence un groupe méthyle, éthyle, propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le

groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français FR 1 583 363 ;

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un  
5 groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène-polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 :  
1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec  
10 l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains US 3 227 615 et US 2 961 347 ;

(9) les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de  
15 dialkyldiallylammou-nium tels que l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallyl-ammonium et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide ;

(10) les polymères de diammonium quaternaire présentant une  
masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre  
20 1000 et 100000, tels que, ceux décrits, par exemple, dans les brevets français FR 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 et 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020 ; on peut  
25 citer par exemple le chlorure d'hexadiméthrine (nom INCI), commercialisé par la société CHIMEX sous la référence MEXOMERE PO ;

(11) les polymères de polyammonium quaternaire tels que ceux notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 ;

(12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de  
30 vinylimidazole tels que, par exemple, les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.;

(13) les polyamines comme le Polyquart<sup>®</sup> H vendu par HENKEL, référencées sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA ;

- (14) les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que ceux commercialisés sous le nom de SALCARE<sup>®</sup> SC 92, SALCARE<sup>®</sup> SC 95 et SALCARE<sup>®</sup> SC 96 par la Société ALLIED COLLOIDS ; et leurs mélanges.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneamines, en particulier des polyéthylèneamines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

De préférence, les polymères cationiques sont choisis parmi le chlorure d'hexadiméthrine et les homo ou copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium.

Comme expliqué précédemment, les agents conditionneurs peuvent également être choisis parmi les silicones.

Comme silicones utilisables comme actifs cosmétiques dans le procédé selon l'invention, on peut citer les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français FR 2 535 730, les polyorganosiloxanes à groupements aminoalkyles modifiés par des groupements alcoxycarbonylalkyles tels que ceux décrits dans le brevet US n° 4,749,732, des polyorganosiloxanes tels que le copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle du type diméthicone copolyol, un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux stéaroxy (stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane- dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthyl-siloxane polyalkylbétaine décrits dans le brevet britannique FR 2 197 352, des polysiloxanes organo modifiés par des groupements mercapto ou mercaptoalkyles tels que ceux décrits dans le brevet français FR 1 530 369 et dans la demande de brevet européen EP 295 780.

Comme expliqué précédemment, outre les agents conditionneurs, la composition selon l'invention peut avantageusement contenir un ou plusieurs agents coiffants.

Les agents coiffants sont généralement choisis parmi les polymères amphotères, anioniques ou non ioniques.

Les polymères amphotères utilisables comme agents coiffants conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans une chaîne polymère, où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus que l'on préfère plus particulièrement, sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylates et acrylates, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamides et acrylamides. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium/chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl-ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART® KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthyldiallyl-ammonium.

Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont commercialisés sous les appellations MERQUAT<sup>®</sup> 280, MERQUAT<sup>®</sup> 295 et MERQUAT<sup>®</sup> PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un groupe alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

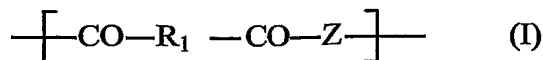
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les groupes alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

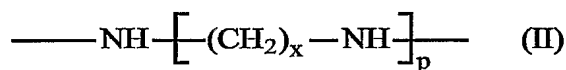
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed, 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER<sup>®</sup> ou LOVOCRYL<sup>®</sup> 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alkylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis dérivé secondaire, et Z désigne un groupe d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et représente de préférence :

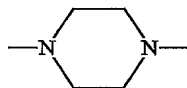
a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe



où  $x=2$  et  $p=2$  ou 3, ou bien  $x=3$  et  $p=2$

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (II) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine



c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe  $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcanesultone ou de leurs sels.

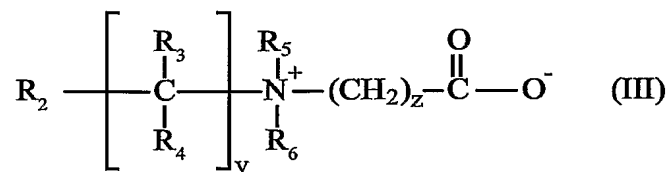
Les acides carboxyliques ou dicarboxyliques utilisables pour  $\text{R}_1$  sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, 2,2,4-triméthyladipique et 2,4,4-triméthyladipique, téréphtalique, les acides à double liaison



éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcane-sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone. Les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

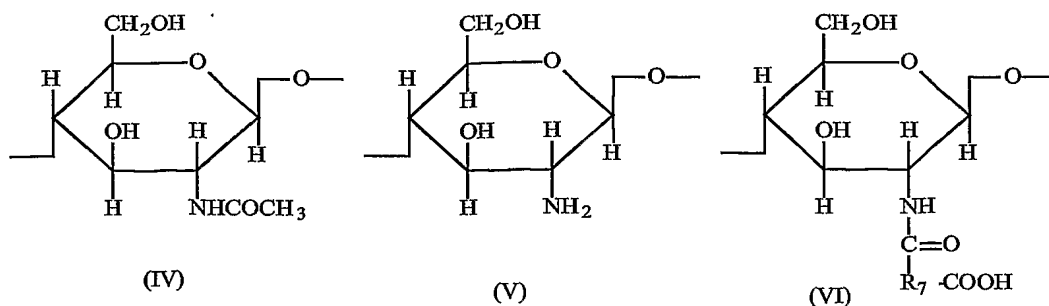


dans laquelle  $R_2$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent chacun un nombre entier de 1 à 3,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou propyle,  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_5$  et  $R_6$  ne dépasse pas 10.

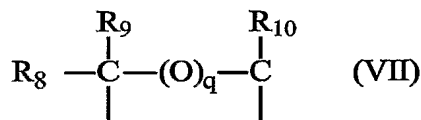
Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle, ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle et de diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER® Z301 par la société SANDOZ.

(5) Les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes:



le motif (IV) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30 %, le motif (V) dans des proportions comprises entre 5 et 50 % et le motif (VI) dans des proportions comprises entre 30 et 90 %, étant  
 5 entendu que dans ce motif (VI), R<sub>7</sub> représente un groupe de formule:

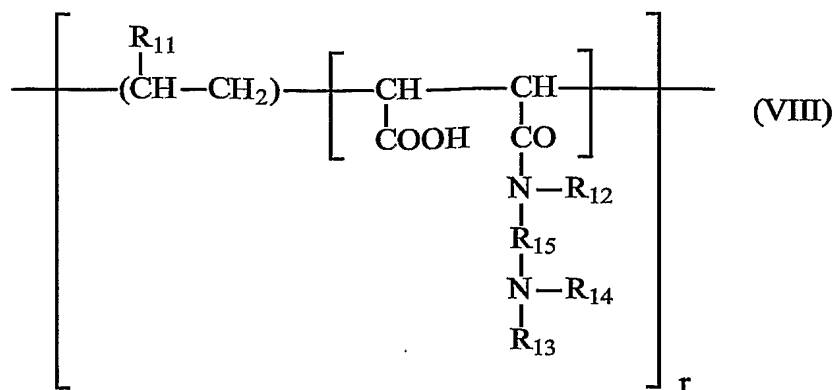


dans laquelle si q=0, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents,  
 10 représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalkylamine ou un reste dialkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio, sulfonique, un reste alkylthio dont le groupe alkyle  
 15 porte un reste amino, l'un au moins des groupes R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si q=1, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

20 (6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane vendu sous la dénomination EVALSAN<sup>®</sup> par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (VIII) décrits par exemple, dans le brevet français FR 1 400 366:



dans laquelle  $\text{R}_{11}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{12}$  désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{13}$  désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{14}$  désigne un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule:  $-\text{R}_{15}-\text{N}(\text{R}_{13})_2$ ,  $\text{R}_{15}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{R}_{13}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus,

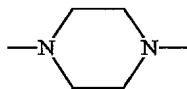
ainsi que les homologues supérieurs de ces groupes et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule:



où D désigne un groupe



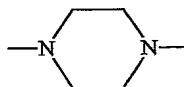
et X désigne le symbole E ou E', E ou E', identiques ou différents, désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle, et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques, les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther,

thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :

5 -D-X-D-X- (X)

où D désigne un groupe



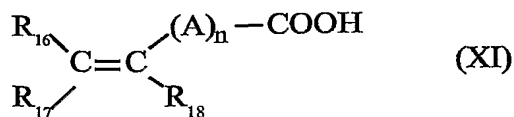
10 et X désigne le symbole E ou E" et au moins une fois E"; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E" est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome  
15 d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

20 (9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropyl-amine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que  
25 le vinylcaprolactame.

Le ou les agents coiffants peuvent encore être choisis parmi les polymères anioniques.

Les polymères anioniques généralement utilisés dans la présente invention sont des polymères comportant des groupes dérivés d'acides  
30 carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques, et présentant une masse moléculaire en poids comprise entre 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères monoacides ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>16</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>17</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>18</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule (XI) ci-dessus, le ou les groupements alkyles inférieurs comportent de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et désignent, en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL<sup>®</sup> E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD<sup>®</sup> par la société BASF, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN<sup>®</sup> 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français FR 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER<sup>®</sup> par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le copolymère

d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER® MAEX par la société BASF.

5 C) Les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allyliques ou méthallyliques, éthers vinyliques ou esters vinyliques d'un acide  
10 carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$  ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets  
15 français numéros FR 1 222 944, FR 1 580 545, FR 2 265 782, FR 2 265 781, FR 1 564 110 et FR 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont par exemple les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide  
20 acrylique et ses esters. Ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2 047 398, US 2 723 248, US 2 102 113, et dans le brevet GB 839 805. On peut citer notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les  
25 copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont  
30 monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français FR 2 350 384 et FR 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Comme expliqué précédemment, les polymères anioniques peuvent être également des polymères comportant des groupes dérivés d'acides sulfoniques.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphtalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique, et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique, notamment les sels de sodium, ayant une masse moléculaire d'environ 500 000 et d'environ 100 000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan<sup>®</sup> 500 et Flexan<sup>®</sup> 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719 ;

- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER<sup>®</sup> HSP 1180 par Henkel.

Enfin, les agents coiffants peuvent être choisis parmi les polymères non ioniques.

A titre de polymères non ioniques utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer :

- les homopolymères de vinylpyrrolidone ;  
- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;  
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthylloxazolines commercialisées par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX<sup>®</sup> 50 000, PEOX<sup>®</sup> 200 000 et PEOX<sup>®</sup> 500 000 ;

- les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> EM par la société HOECHST ou le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> A 012 par la société RHONE-POULENC ;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> AD 310 de RHONE POULENC ;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène comme le  
5 produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> TV par la société HOECHST;
  - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique, par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> MB EXTRA par la société HOECHST ;
  - 10 - les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique ;
  - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit commercialisé sous la dénomination MICROPEARL<sup>®</sup> RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit commercialisé sous la dénomination LUHYDRAN<sup>®</sup> A 848 S par la  
15 société BASF ;
  - les copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle comme les produits commercialisés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL<sup>®</sup> AC -261 K et EUDRAGIT<sup>®</sup> NE 30 D, par la  
20 société BASF sous les dénominations ACRONAL<sup>®</sup> 601, LUHYDRAN<sup>®</sup> LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN<sup>®</sup> N 9213 ou N921 2 ;
  - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on  
25 peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL<sup>®</sup> LX 531 8 par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 8 par la société ROHM & HAAS ;
  - les copolymères d'acétate d'alkyle et d'uréthane tels que le produit 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
  - 30 - les polyamides tels que le produit ESTAPOR<sup>®</sup> LO 11 proposé par la société RHONE POULENC ;
  - les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.
- Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont, par  
35 exemple, les produits vendus sous la dénomination VIDOGLUM<sup>®</sup> GH 175



par la société UNIPECTINE et sous la dénomination JAGUAR® C par la société MEYHALL.

Les gommés de guar non ioniques modifiées, utilisables selon l'invention, sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. On peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommés de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple, être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que, par exemple, des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

De telles gommés de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont, par exemple, vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR® HP8, JAGUAR® HP60 et JAGUAR® HP120, JAGUAR® DC 293 et JAGUAR® HP 105 par la société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTASOL® 4H4FD2 par la société AQUALON.

Les groupes alkyle des polymères non ioniques comportent de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

Le ou les agents conditionneurs et/ou le ou les agents coiffants représentent généralement de 0,01 à 40 %, de préférence de 0,1 à 20 %, en poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

Outre les agents conditionneurs et les agents coiffants, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un autre actif cosmétique choisi parmi les gélifiants et/ou épaississants minéraux ou organiques, associatifs ou non associatifs, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines, les agents hydratants, les émollients, les agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides, les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, et les agents anti-pelliculaires.

Les constituants de la composition selon l'invention sont avantageusement compris dans un milieu cosmétiquement acceptable.

Avantageusement, le milieu cosmétiquement acceptable est constitué d'au moins un solvant choisi parmi l'eau, les alcools en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,  
5 les éthers en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les esters en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, les polyols, et les éthers ou esters de polyols.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme d'une lotion de soin capillaire, d'un shampoing ou d'un après-shampoing capillaire, d'un savon liquide ou solide de nettoyage du cuir  
10 chevelu, d'un produit de mise en forme de la coiffure (laque, produit pour mise en pli, gel coiffant), d'un masque traitant, d'une crème ou d'un gel moussant de nettoyage des cheveux. Elle peut encore se présenter sous forme de teinture ou de mascara capillaire, de produits pour permanente ou défrisage.

15 La composition selon l'invention peut être conditionnée dans un dispositif aérosol. Dans ce cas, elle comprend au moins un agent propulseur, qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils, tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures halogénés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant que  
20 propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther (DME), l'azote, ou l'air comprimé. On peut aussi utiliser des mélanges de propulseurs. De préférence, on utilise le diméthyl éther.

Avantageusement, l'agent propulseur est présent à une concentration comprise entre 5 et 90% en poids par rapport au poids total  
25 de la composition dans le dispositif aérosol, et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60%.

L'invention a encore pour objet l'utilisation pour apporter de la douceur aux cheveux, d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont  
30 la chaîne comprend au moins deux motifs aminés -NH- et/ou  $\text{--}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{--}$  et ne contient pas d'unité vinylamine ou vinylamide, ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino.

De préférence, le ou les segments hydrophiles ne sont pas des sucres.

L'invention a également pour objet l'utilisation en tant qu'actif cosmétique se répartissant de manière homogène sur les cheveux d'un  
5 composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés

-NH- et/ou  $\text{--}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{--}$ , ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation pour améliorer  
10 l'homogénéité du dépôt d'au moins un actif cosmétique sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés -NH- et/ou  $\text{--}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{--}$ , ledit  
15 composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes.

L'actif cosmétique dont l'homogénéité du dépôt est améliorée par le procédé selon l'invention peut être compris dans la composition ou être appliqué sur les matières kératiniques après l'application de la composition cosmétique.

20 Lorsque l'actif cosmétique est appliqué après l'application de la composition cosmétique, il est avantageusement de nature anionique.

De préférence, l'actif cosmétique dont l'homogénéité du dépôt est améliorée est choisi parmi les agents conditionneurs et les agents coiffants.

25 Les agents conditionneurs et les agents coiffants sont définis de la même manière que précédemment.

Ainsi, les agents conditionneurs peuvent être choisis parmi les polymères cationiques, les silicones, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, et les dérivés de silicones.

30 De même, les agents coiffants peuvent être choisis parmi les polymères anioniques, non ioniques ou amphotères.

L'actif cosmétique peut également être choisi parmi tous les actifs cosmétiques classiques tels que les gélifiants et/ou épaississants minéraux ou organiques, associatifs ou non associatifs, les tensioactifs  
35 anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents

propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines, les agents hydratants, les émollients, les agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les  
5 actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides, les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, et les agents anti-pelliculaires.

Les composés polymères utilisés selon l'invention peuvent être  
10 ceux définis précédemment au sujet de la composition selon l'invention.

Cependant, en outre, lorsque les composés polymères sont utilisés pour améliorer l'homogénéité d'un actif cosmétique sur les matières kératiniques selon l'invention, ils peuvent éventuellement comprendre une ou plusieurs unités vinylamine et/ou vinylamide.

15 Les segments hydrophiles et hydrophobes permettant de modifier les composés polymères utilisés selon l'invention peuvent être ceux définis précédemment au sujet de la composition selon l'invention.

Ainsi, les segments hydrophiles peuvent être choisis parmi :

- les segments de composés polyhydroxylés, de préférence les  
20 segments de polyalkylèneglycol ou de polyvinylalcool,
- les segments de composés polycarboxylés.

De même que précédemment, les segments de polyalkylèneglycol sont choisis de préférence parmi les segments de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol,

25 Par ailleurs, de même que précédemment, les segments hydrophobes sont choisis parmi les chaînes grasses carbonées.

Les chaînes grasses carbonées sont choisies de préférence parmi les alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>, les acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>, les esters d'acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>.

30 En outre, lorsque les composés polymères sont utilisés pour améliorer l'homogénéité d'un actif cosmétique sur les matières kératiniques selon l'invention, ils peuvent être modifiés par des segments de sucres ou par des segments siliconés.

Les sucres peuvent être choisis par exemple parmi les polysaccharides. On peut citer en particulier le glucose, le galactose, le maltose, le cellobiose et le maltotriose.

5 Les segments siliconés peuvent être par exemple des segments polydiméthylsiloxane.

Ainsi, les composés polymères modifiés utilisés pour améliorer l'homogénéité d'un actif cosmétique sur les matières kératiniques selon l'invention peuvent être choisis par exemple parmi les polyéthylèneimine-polysaccharides, les polyéthylèneimine-mono, di et trisaccharides,  
10 comme la polyéthylèneimine-glucose, la polyéthylèneimine-galactose, la polyéthylèneimine-maltose, la polyéthylèneimine-cellobiose, la polyéthylèneimine-maltotriose.

En outre, de même que précédemment, les composés polymères modifiés utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les  
15 polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol, les polyéthylèneimine-polyvinylalcool, les polyallylamine-polyéthylèneglycol, les polyallylamine-polyvinylalcool, les polylysine-polyéthylèneglycol et les polylysine-polyvinylalcool.

De même que précédemment, le ou les composés polymères  
20 modifiés représentent de 0,01 à 40 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 1 à 10 %, en poids du poids total de la composition.

Lorsque la composition est utilisée pour apporter de la douceur aux cheveux selon l'invention, elle peut comprendre tout actif cosmétique classique.

25 La composition selon l'invention peut être appliquée en mode rincé ou non rincé.

Après l'application de la composition selon l'invention, les cheveux peuvent subir une étape de chauffage, à une température de préférence supérieure à 30°C.

30 L'application peut précéder ou suivre tout traitement cosmétique classique. On peut citer en particulier la coloration, la mise en forme permanente des cheveux, les opérations de défrisage, de lissage, et de shampooing.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

35

**Exemple 1 Synthèse de polyéthylèneimines modifiées****A. Synthèse d'une polyéthylèneimine-glucose**

5            On prépare une solution aqueuse A d'une polyéthylèneimine à 10% en masse, en utilisant la polyéthylèneimine commercialisée par la société BASF sous la référence LUPASOL P.

          On porte son pH à 8,5 par ajout d'une quantité nécessaire d'acide chlorhydrique 6N.

10           On prépare parallèlement une solution aqueuse B de glucose à 10% en masse.

          Sous agitation et à température ambiante (environ 20°C), on mélange les solutions A et B, auxquelles on ajoute 10 mL d'une solution aqueuse de cyanoborohydrure de sodium  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  à 3,5% en masse.

15

          L'agitation est maintenue pendant 12 heures.

          On obtient un polymère de polyéthylèneimine-glucose, qui est ensuite purifié par chromatographie d'exclusion.

20           Ce polymère peut ensuite être utilisé selon l'invention.

**B. Synthèse d'une polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol**

25           On prépare une solution aqueuse C d'une polyéthylèneimine à 5% en masse, en utilisant la polyéthylèneimine commercialisée par la société BASF sous la référence LUPASOL P.

          On porte son pH à 8,5 par ajout d'une quantité nécessaire d'acide chlorhydrique 6N et de tampon borate.

30           Sous agitation et à température ambiante (environ 20°C), on ajoute dans la solution C 2,16g d'un composé polyéthèneglycol portant un ester activé, le o[(N-succinimidyl)succinyl]-o'-méthyl-polyéthylèneglycol, commercialisé par la société FLUKA sous la référence 85976.

          L'agitation est maintenue pendant 6 heures.

On obtient un polymère de polyéthylèneimine- polyéthylèneglycol, qui est ensuite purifié par dialyse.

Ce polymère peut ensuite être utilisé selon l'invention.

5    **Exemple 2** Application sur les cheveux d'un composé polymère modifié selon l'invention

On prépare les deux compositions suivantes :

10    Composition 1 : Composition contenant une polyéthylèneimine

LUPASOL P (50% de matière active) : 10 g

Eau : qsp 100 g

15    Composition 2 : Composition contenant une polyéthylèneimine-  
polyéthylèneglycol

ALDRICH 42347-5 : 5 g

Eau : qsp 100 g

20

Les compositions 1 et 2 sont chacune appliquées sur des mèches différentes de cheveux propres.

Les mèches sont placées à 40°C pendant 30 minutes, puis rincées à l'eau.

25

1. Effet sur la douceur des cheveux

Les mèches traitées avec la composition 1 sont rigides et un toucher collant très chargé apparaît après 3 shampoings.

30    Après 10 shampoings, le dépôt de polymère est toujours présent mais le toucher des mèches est chargé et lourd.

Les mèches traitées avec la composition 2 ont un toucher glissant et légèrement fixé.

Après 3 shampoings, les mèches sont douces et enrobées. Après 10 shampoings, le dépôt de polymère est toujours présent et les mèches ont un toucher doux et lisse.

5

## 2. Effet sur l'homogénéité du dépôt d'un colorant

On teste l'effet de l'application des compositions 1 et 2 sur l'homogénéité du dépôt d'un colorant.

10       Après application des compositions 1 et 2 définies précédemment, chaque mèche est colorée par le colorant anionique Red 80.

Les mèches traitées au préalable par la composition 1, puis colorées au Red 80, présentent une coloration hétérogène, c'est-à-dire des zones colorées et des zones non colorées.

15       Les mèches traitées au préalable par la composition 2, puis colorées au Red 80, présentent une coloration uniforme.



## REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique aqueuse comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont la  
5 chaîne comprend au moins deux motifs aminés  $\text{-NH-}$  et/ou  $\text{-}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{-}$  et ne contient pas d'unité vinylamine ou vinylamide, ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments étant différents d'un sucre et ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino, la  
10 modification par un segment hydrocarboné hydrophobe n'étant pas réalisée par l'intermédiaire d'un groupe espaceur bifonctionnel.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le ou les composés polymères sont choisis parmi :

- 15 - les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène ( $\text{C}_2\text{-C}_5$ ) imines),
  - les polymères greffés par un alkylèneimine en ( $\text{C}_2\text{-C}_5$ ), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine,
  - les copolymères à base d'aminoalkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) (méth)acrylate, de  
20 préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,
  - les polyallylamines,
  - les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ ) pipérazine, la 1,4-di(alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ )) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl ( $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ ))) pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ , ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ , une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ ,
- 25 - les polymères contenant au moins 2 unités d'un ou plusieurs acides aminés basiques,
  - les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le ou les acides aminés basiques sont choisis parmi l'ornithine, l'asparagine,  
35 la glutamine, la lysine et l'arginine.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés polymères sont linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendrimériques.

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les segments hydrophiles sont choisis parmi :

- les segments de composés polyhydroxylés, de préférence les segments de polyalkylèneglycol ou de polyvinylalcool,
- les segments de composés polycarboxylés.

10 6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que les segments de polyalkylèneglycol sont choisis parmi les segments de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol.

15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les segments hydrophobes sont choisis parmi les chaînes grasses carbonées.

20 8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que les chaînes grasses carbonées sont choisies parmi les radicaux alkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux hydroxyalkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux carboxyalkyle en  $C_{10}$ - $C_{50}$ , les radicaux (( $C_1$ - $C_{10}$ ) alcoxy)carbonyl (( $C_{10}$ - $C_{50}$ ) alkyl), les esters d'acides gras en  $C_{12}$ - $C_{50}$ .

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les segments hydrophobes et/ou hydrophiles sont greffés sur le ou les composés polymères ou séquencés avec les motifs aminés.

25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés polymères modifiés sont choisis parmi les polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol, les polyéthylèneimine-polyvinylalcool, les polyallylamine-polyéthylèneglycol, les polyallylamine-polyvinylalcool, les polylysine-polyéthylèneglycol et les  
30 polylysine-polyvinylalcool.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés polymères modifiés représentent de 0,01 à 40 %, de préférence de 0,1 à 20 %, mieux de 1 à 10 %, en poids du poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un actif cosmétique choisi parmi les agents conditionneurs et les agents coiffants.

13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que  
5 le ou les agents conditionneurs sont choisis parmi les polymères cationiques, les silicones, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, et les dérivés de silicones.

14. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que  
10 le ou les agents coiffants sont choisis parmi les polymères anioniques, non ioniques ou amphotères.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisée en ce que le ou les agents conditionneurs et/ou le ou les agents coiffants représentent de 0,01 à 40 %, de préférence de 0,1 à 20 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications  
15 précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un actif cosmétique choisi parmi les gélifiants et/ou épaississants minéraux ou organiques, associatifs ou non associatifs, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents propénétrants, les  
20 émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines, les agents hydratants, les émollients, les agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides,  
25 les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, et les agents anti-pelliculaires.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un solvant choisi parmi l'eau, les alcools en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les éthers en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les esters en  
30 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, les polyols, et les éthers ou esters de polyols.

18. Utilisation pour apporter de la douceur aux cheveux, d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé polymère dont la chaîne comprend au  
35 moins deux motifs aminés -NH- et/ou  $\text{-}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{-}$  et ne contient pas d'unité

vinylamine ou vinylamide, ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes, le ou lesdits segments ne contenant pas de groupement soufré, siliconé ou amidino.

5           19. Utilisation selon la revendication 18 caractérisée en ce que le ou les segments hydrophiles ne sont pas des sucres.

20. Utilisation en tant qu'actif cosmétique se répartissant de manière homogène sur les cheveux d'un composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés -NH- et/ou  $\text{-}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{-}$ , ledit  
10 composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes.

21. Utilisation pour améliorer l'homogénéité du dépôt d'au moins un actif cosmétique sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au  
15 moins un composé polymère dont la chaîne comprend au moins deux motifs aminés -NH- et/ou  $\text{-}\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{-}$ , ledit composé polymère étant modifié par un ou plusieurs segments hydrocarbonés hydrophiles et/ou hydrophobes.

22. Utilisation selon la revendication 21 caractérisée en ce que  
20 l'actif cosmétique est compris dans la composition cosmétique ou est appliqué sur les matières kératiniques après l'application de la composition.

23. Utilisation selon la revendication 21 ou 22 caractérisée en ce que l'actif cosmétique est choisi parmi les agents conditionneurs et les  
25 agents coiffants.

24. Utilisation selon la revendication 23 caractérisée en ce que les agents conditionneurs sont choisis parmi les polymères cationiques, les silicones, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, et les dérivés de silicones.

30           25. Utilisation selon la revendication 23 caractérisée en ce que les agents coiffants sont choisis parmi les polymères anioniques, non ioniques ou amphotères.

26. Utilisation selon la revendication 21 ou 22 caractérisée en ce que l'actif cosmétique est choisi parmi les gélifiants et/ou épaississants  
35 minéraux ou organiques, associatifs ou non associatifs, les tensioactifs

- anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines, les agents hydratants, les émoullients, les
- 5 agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides, les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, et les agents anti-pelliculaires.
- 10 27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisée en ce que le ou les composés polymères sont choisis parmi :
- les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) imines),
  - 15 - les polymères greffés par un alkylèneimine en (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine,
  - les copolymères à base d'aminoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylate, de préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,
  - 20 - les polyallylamines,
  - les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>) pipérazine, la 1,4-di(alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl (C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>))) pipérazine, l'imidazole,
  - 25 l'alkylimidazole en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>,
  - les polymères contenant au moins 2 unités d'un ou plusieurs acides aminés basiques,
  - 30 - les dendrimères contenant des amines primaires, de préférence les dendrimères de polyéthylèneimine et de polypropylèneimine.
28. Utilisation selon la revendication 27 caractérisée en ce que le ou les acides aminés basiques sont choisis parmi l'ornithine, l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine.

29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 28 caractérisée en ce que le ou les composés polymères sont linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendrimériques.

5 30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 29 caractérisée en ce que le ou les segments hydrophiles sont choisis parmi :

- les segments de composés polyhydroxylés, de préférence les segments de polyalkylèneglycol ou de polyvinylalcool,
- les segments de composés polycarboxylés.

10 31. Utilisation selon la revendication 30 caractérisée en ce que les segments de polyalkylèneglycol sont choisis parmi les segments de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol,

15 32. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 31 caractérisée en ce que les segments hydrophobes sont choisis parmi les chaînes grasses carbonées.

33. Utilisation selon la revendication 32 caractérisée en ce que les chaînes grasses carbonées sont choisies parmi les alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>, les acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>, les esters d'acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>50</sub>.

20 34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 33 caractérisée en ce que le ou les segments hydrophobes et/ou hydrophiles sont greffés sur le ou les composés polymères ou séquencés avec les motifs aminés.

25 35. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés polymères modifiés sont choisis parmi les polyéthylèneimine-polyéthylèneglycol, les polyéthylèneimine-polyvinylalcool, les polyallylamine-polyéthylèneglycol, les polyallylamine-polyvinylalcool, les polylysine-polyéthylèneglycol et les polylysine-polyvinylalcool.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050169

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 26 416 A (BASF AG) 8 January 2004 (2004-01-08) paragraph '0104!; claims 1,28-32 -----	18-27
X	EP 0 112 593 A (PROCTER & GAMBLE) 4 July 1984 (1984-07-04) cited in the application claim 1; examples I-IV -----	1-5, 17
X	EP 0 524 612 A (KAO CORP) 27 January 1993 (1993-01-27) cited in the application the whole document -----	1-35
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ BEN ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) cited in the application the whole document -----	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2005

Date of mailing of the international search report

29/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Yon, J-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2005/050169

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**see additional sheet PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



Continuation of Box II.2

Independent claims 1, 18, 20 and 21 relate to a wide variety of compounds, and yet only a very small number of the claimed compounds are supported in accordance with PCT Article 6 and/or disclosed in accordance with PCT Article 5. In the present case the claims are so lacking in support and the disclosure in the description is so limited that it is not possible to carry out a meaningful search covering the full range of claimed subject matter. The search was therefore directed to the claims which are properly supported and disclosed, that is the parts relating to the compounds described in the examples and those mentioned on page 8 of the description and in claims 10 and 35 of the application.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or in the course of the procedure under PCT Chapter II. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) on the condition that the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050169

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10226416	A	08-01-2004	DE 10226416 A1	08-01-2004
			AU 2003242640 A1	31-12-2003
			WO 03106522 A1	24-12-2003
EP 0112593	A	04-07-1984	US 4597898 A	01-07-1986
			AT 44762 T	15-08-1989
			AU 575034 B2	21-07-1988
			AU 2280283 A	28-06-1984
			CA 1220395 A1	14-04-1987
			DE 3380216 D1	24-08-1989
			DK 20491 A	06-02-1991
			DK 598283 A ,B,	24-06-1984
			EG 17032 A	30-10-1993
			EP 0112593 A2	04-07-1984
			FI 834748 A ,B,	24-06-1984
			GB 2133415 A ,B	25-07-1984
			GB 2175597 A ,B	03-12-1986
			GB 2180249 A ,B	25-03-1987
			GR 82407 A1	13-12-1984
			HK 58390 A	10-08-1990
			HK 58790 A	10-08-1990
			HK 74590 A	28-09-1990
			IE 56486 B1	14-08-1991
			JP 1773204 C	14-07-1993
			JP 4054719 B	01-09-1992
			JP 59166598 A	19-09-1984
			KR 9104887 B1	15-07-1991
			MX 158122 A	09-01-1989
			NO 834730 A ,B,	25-06-1984
			SG 43190 G	17-08-1990
			SG 43490 G	17-08-1990
			SG 44090 G	17-08-1990
			US 4891160 A	02-01-1990
			CA 1213286 A1	28-10-1986
EP 0524612	A	27-01-1993	JP 5025025 A	02-02-1993
			DE 69208762 D1	11-04-1996
			DE 69208762 T2	08-08-1996
			EP 0524612 A2	27-01-1993
			SG 48853 A1	18-05-1998
			US 5472689 A	05-12-1995
US 5756080	A	26-05-1998	US 5556616 A	17-09-1996
			US 5417965 A	23-05-1995
			US 5221530 A	22-06-1993
			AU 685439 B2	22-01-1998
			AU 6310694 A	24-11-1994
			CA 2123634 A1	18-11-1994
			DE 69432999 D1	11-09-2003
			DE 69432999 T2	05-02-2004
			EP 0627217 A2	07-12-1994
			ES 2204906 T3	01-05-2004
			JP 7069845 A	14-03-1995
			NO 941842 A	18-11-1994
			NZ 260543 A	27-06-1995
			AU 652257 B2	18-08-1994
			AU 1847292 A	07-01-1993
			CA 2070299 A1	25-12-1992

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5756080	A	EP 0524434 A2	27-01-1993
		FI 922919 A	25-12-1992
		JP 5186317 A	27-07-1993
		JP 7074137 B	09-08-1995
		MX 9202969 A1	01-12-1992
		NO 922476 A	28-12-1992
		ZA 9204048 A	24-02-1993
<hr/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/050169

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 102 26 416 A (BASF AG) 8 janvier 2004 (2004-01-08) alinéa '0104!; revendications 1,28-32	18-27
X	EP 0 112 593 A (PROCTER & GAMBLE) 4 juillet 1984 (1984-07-04) cité dans la demande revendication 1; exemples I-IV	1-5, 17
X	EP 0 524 612 A (KAO CORP) 27 janvier 1993 (1993-01-27) cité dans la demande le document en entier	1-35
X	US 5 756 080 A (JANCHITRAPONVEJ BEN ET AL) 26 mai 1998 (1998-05-26) cité dans la demande le document en entier	1-35

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Yon, J-M

**Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: -

Les revendications indépendantes présentes 1, 18, 20 et 21 ont trait à une très grande variété de composés. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composés décrits dans les exemples et ceux mentionnés en page 8 de la présente description ainsi que dans les revendications 10 et 35 de la présente demande.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050169

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10226416	A	08-01-2004	DE 10226416 A1	08-01-2004
			AU 2003242640 A1	31-12-2003
			WO 03106522 A1	24-12-2003
EP 0112593	A	04-07-1984	US 4597898 A	01-07-1986
			AT 44762 T	15-08-1989
			AU 575034 B2	21-07-1988
			AU 2280283 A	28-06-1984
			CA 1220395 A1	14-04-1987
			DE 3380216 D1	24-08-1989
			DK 20491 A	06-02-1991
			DK 598283 A ,B,	24-06-1984
			EG 17032 A	30-10-1993
			EP 0112593 A2	04-07-1984
			FI 834748 A ,B,	24-06-1984
			GB 2133415 A ,B	25-07-1984
			GB 2175597 A ,B	03-12-1986
			GB 2180249 A ,B	25-03-1987
			GR 82407 A1	13-12-1984
			HK 58390 A	10-08-1990
			HK 58790 A	10-08-1990
			HK 74590 A	28-09-1990
			IE 56486 B1	14-08-1991
			JP 1773204 C	14-07-1993
			JP 4054719 B	01-09-1992
			JP 59166598 A	19-09-1984
			KR 9104887 B1	15-07-1991
			MX 158122 A	09-01-1989
			NO 834730 A ,B,	25-06-1984
			SG 43190 G	17-08-1990
			SG 43490 G	17-08-1990
			SG 44090 G	17-08-1990
			US 4891160 A	02-01-1990
			CA 1213286 A1	28-10-1986
EP 0524612	A	27-01-1993	JP 5025025 A	02-02-1993
			DE 69208762 D1	11-04-1996
			DE 69208762 T2	08-08-1996
			EP 0524612 A2	27-01-1993
			SG 48853 A1	18-05-1998
			US 5472689 A	05-12-1995
US 5756080	A	26-05-1998	US 5556616 A	17-09-1996
			US 5417965 A	23-05-1995
			US 5221530 A	22-06-1993
			AU 685439 B2	22-01-1998
			AU 6310694 A	24-11-1994
			CA 2123634 A1	18-11-1994
			DE 69432999 D1	11-09-2003
			DE 69432999 T2	05-02-2004
			EP 0627217 A2	07-12-1994
			ES 2204906 T3	01-05-2004
			JP 7069845 A	14-03-1995
			NO 941842 A	18-11-1994
			NZ 260543 A	27-06-1995
			AU 652257 B2	18-08-1994
			AU 1847292 A	07-01-1993
			CA 2070299 A1	25-12-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050169

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5756080            A	EP	0524434 A2	27-01-1993
	FI	922919 A	25-12-1992
	JP	5186317 A	27-07-1993
	JP	7074137 B	09-08-1995
	MX	9202969 A1	01-12-1992
	NO	922476 A	28-12-1992
	ZA	9204048 A	24-02-1993
-----			